

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-132587

(43)Date of publication of application : 20.05.1997

(51)Int.Cl.

C07H 15/04
B01J 25/00
C07B 63/00
C07H 1/00
// C07B 61/00

(21)Application number : 07-313721

(71)Applicant : TOWA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 08.11.1995

(72)Inventor : YAMAZAKI FUMITO
SHIMAZU KOSHIRO
TATENO YOSHIKI
MAGARA MITSUO
OKAMOTO NAOKI**(54) PRODUCTION OF CRYSTALLINE MALTITOL****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain high-purity crystalline maltitol at low cost by using a Raney catalyst for fixed bed dealt with conventional various problems.

SOLUTION: This crystalline maltitol is obtained through the following three consecutive processes: (A) 1st process: a continuous catalytic hydrogenation of a syrup 30-75wt.% in concentration containing 81-90wt.%, on a solid basis, of maltose to produce the corresponding sugar alcohol syrup; (B) 2nd process: the sugar alcohol syrup is fed into a cation exchange resin column and subjected to chromatographic separation to obtain a high-maltitol content syrup fraction containing ≥ 95 wt.%, on a solid basis, of maltitol; and (C) 3rd process: the high-maltitol content syrup fraction is concentrated and then crystallized continuously to obtain the objective crystalline maltitol and a mother liquor, and the mother liquor is continuously mixed with the sugar alcohol syrup derived from the 1st process, and the resultant mixture is subjected to the 2nd process.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 1 3 2 5 8 7

(43) 公開日 平成 9 年 (1 9 9 7) 5 月 2 0 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C07H 15/04			C07H 15/04	D
B01J 25/00			B01J 25/00	X
C07B 63/00		7419-4H	C07B 63/00	E
C07H 1/00			C07H 1/00	
// C07B 61/00	300		C07B 61/00	300
			審査請求 未請求 請求項の数 3	FD (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平 7 - 3 1 3 7 2 1

(22) 出願日 平成 7 年 (1 9 9 5) 1 1 月 8 日

(71) 出願人 0 0 0 2 2 3 0 9 0
東和化成工業株式会社
東京都中央区八重洲 2 丁目 8 番 7 号

(72) 発明者 山崎 史人
静岡県富士市富士見台 2 - 1 0 - 1 - 3 0
3

(72) 発明者 嶋津 幸四郎
静岡県富士市今泉 3 5 8 9 - 1 2

(72) 発明者 立野 芳明
静岡県富士市厚原 1 3 3 3 - 5 5

(72) 発明者 真柄 光男
静岡県沼津市根古屋 6 1 - 1 8

(74) 代理人 弁理士 太田 恵一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶マルチトールの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 従来の種々の問題を解決した固定床用のラネー触媒を得、該ラネー触媒を使用して高純度の結晶マルチトールを低コストで製造すること。

【解決手段】 1) 固形分中にマルトースが 8 1 ~ 9 0 重量%含まれる濃度 3 0 ~ 7 5 重量%のシロップを連続接触水素還元して相当する糖アルコールシロップを得る第一工程、2) 糖アルコールシロップを陽イオン交換樹脂を充填した塔に供給してクロマト分離し、固形分中にマルチトールが 9 5 重量%以上含まれるマルチトール高含有シロップ画分を得る第二工程、3) マルチトール高含有シロップ画分を濃縮した後、連続的に結晶化して、結晶マルチトールと母液とを得、該母液が第一工程で得られた糖アルコールシロップに連続的に混合され第二工程に共される第三工程、の各工程を逐次経由する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結晶マルチトールを製造する方法において、

- 1) 固形分中にマルトースが 81 ~ 90 重量%含まれる濃度 30 ~ 75 重量%のシロップを連続接触水素還元して相当する糖アルコールシロップを得る第一工程、
- 2) 糖アルコールシロップを陽イオン交換樹脂を充填した塔に連続的に供給してクロマト分離し、固形分中にマルチトールが 95 重量%以上含まれるマルチトール高含有シロップ画分を得る第二工程、
- 3) マルチトール高含有シロップ画分を濃縮した後、連続的に結晶化して、結晶マルチトールと母液とを得、該母液が第一工程で得られた糖アルコールシロップに連続的に混合され第二工程に供される第三工程、の各工程を逐次経過することを特徴とする、結晶マルチトールの製造方法。

【請求項 2】 第一工程において連続接触還元が、ニッケルとアルミニウムの溶融物を急冷し、そのまま又は一度破碎した後に分級し活性化されたラネー触媒またはその粉末をベレット状に成形したラネー触媒により連続的

になされる請求項 1 に記載の結晶マルチトールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

【0002】 本発明は、結晶マルチトールの製造方法に関する。

【0003】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

【0004】 結晶マルチトールは、マルトースを接触水素化し、結晶化又は固化することにより製造される糖アルコールであり、砂糖に近い甘味質を有し、微生物により発酵されにくいいため虫歯の原因にならず、人の消化酵素では消化されにくいなどの特徴がある。

【0005】 更に、結晶マルチトールは、非吸湿性、熱安定性、インシュリン分泌を促さないことや各種ミネラルの吸収に好ましい影響を与える等の機能を有することから、食品、薬品、化粧品などの分野において広範囲に使用されている。

【0006】 結晶マルチトールを製造する方法には、予め純度の高いマルトースを調整し、水添、結晶化する方法と、工業的に比較的簡単に得られるマルトース純度 50 ~ 80 % のマルトースシロップを水添した後、クロマトグラフィーにより分別した高純度のマルチトールシロップを結晶化する方法が知られている。

【0007】 前者の方法として例えば、特開昭 57 - 134498 号公報で開示されている方法は、馬鈴薯澱粉

などの地下澱粉を液化酵素で低 D E (デキストロース当量) に液化し、それに β -アミラーゼとイソアミラーゼなどの枝切り酵素を作用させて糖化、精製し、必要に応じてマルトースを結晶化し、固形物中のマルトース純度が 93 ~ 100 対固形分重量 (以下、単に「%」ということがある) のマルトースを調整する。次にこれを水添して高純度マルチトールを調整し、結晶化することによりマスキットを生成させて分蜜し、結晶マルチトールを回収するという方法である。

- 10 【0008】 後者の方法の例として、特開昭 61 - 180797 号公報には、濃度 25 ~ 45 %、固形物中のマルトース純度 50 ~ 80 % のマルトースシロップを水添して相当するマルチトールとした後、クロマトグラフィー分別により固形物中のマルチトール純度が 87 % 以上の画分を得て、75 ~ 92 % の範囲に濃縮し、結晶化するという技術が開示されている。

- 【0009】 しかしながら、これら従来の方法には数多くの欠点があり、工業的に結晶マルチトール及びそれを含有する含蜜結晶を製造する方法として満足の出来るものではなかった。

【0010】 例えば、特開昭 57 - 134498 号公報の方法では、澱粉を液化する段階で低 D E の液化物を得て糖化する必要があるが、通常の濃度では粘度が極めて高くなる為、低い濃度で液化・糖化する必要がある。

【0011】 また、糖化の際に多量の酵素を必要とし、更に高価なイソアミラーゼを使用しなければならない。

- 【0012】 また、糖化で得られるマルトースは純度が 90 ~ 93 % 程度にとどまり、ここからマルトース純度を高める為には結晶化を必要とするなど、製造費用が高
- 30 むことから、この方法は工業的に適した方法とはいえない。

【0013】 更に、特開昭 57 - 134498 号公報の方法では、固形物中のマルチトール純度が通常 92 % 程度のマルチトール水溶液が晶析、分蜜されるが、その際多量に発生する蜜からは再度結晶を取り出すのは困難であり、ここでの副成物は付加価値の低い安い還元麦芽糖水飴や還元澱粉加水分解物相当の液製品として販売する以外に利用できないことから、この方法も経済的に不利な製造方法である。

- 40 【0014】 また、特開昭 61 - 180797 号公報の方法は、使用されるマルトース純度が 50 ~ 80 % と低くブドウ糖やオリゴ糖を多く含有するため、水添後のクロマト分離が難しく、高純度のマルチトールを得ようとすればその回収率が低くなる。逆に回収率を高くしようとするとマルチトール純度が低下し、その後の結晶化が困難になる。

【0015】 更に、クロマト分離工程から付加価値の低いマルチトール低含有糖液が多く副成し経済的に不利であるという課題が残されている。

- 50 【0016】 従って、本発明の目的は、前記の種々の問

題を解決した固定床用のラネー触媒を得、該ラネー触媒を使用して高純度の結晶マルチトールを低コストで製造することにある。

【 0 0 1 7 】

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 8 】 本発明者等は、前述の課題を解決するため、鋭意検討した結果、澱粉を液化した後に汎用性の高い酵素で糖化して得られるマルトース純度 8 1 ~ 9 0 % の糖液が比較的安価に入手出来ることに着目し、一連の工程を連続的に行うことにより前記課題を解決すること

10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50
に成功し、本発明を完成するにいたった。

【 0 0 1 9 】 本発明の課題を解決するための手段は、下記のとおりである。

【 0 0 2 0 】 第 1 に、結晶マルチトールを製造する方法において、

1) 固形分中にマルトースが 8 1 ~ 9 0 重量%含まれる濃度 3 0 ~ 7 5 重量%のシロップを連続接触水素還元して相当する糖アルコールシロップを得る第一工程、

2) 糖アルコールシロップを陽イオン交換樹脂を充填した塔に連続的に供給してクロマト分離し、固形分中にマルチトールが 9 5 重量%以上含まれるマルチトール高含有シロップ画分を得る第二工程、

3) マルチトール高含有シロップ画分を濃縮した後、連続的に結晶化して、結晶マルチトールと母液とを得、該母液が第一工程で得られた糖アルコールシロップに連続的に混合され第二工程に供される第三工程、の各工程を逐次経過することの特徴とする、結晶マルチトールの製造方法。

【 0 0 2 1 】 第 2 に、第一工程において連続接触還元が、ニッケルとアルミニウムの溶融物を急冷し、そのまま又は一度破碎した後に分級し活性化されたラネー触媒またはその粉末をペレット状に成形したラネー触媒により連続的になされる上記第 1 に記載の結晶マルチトールの製造方法。

【 0 0 2 2 】 第 3 に、第三工程において結晶化が、二段以上の直列に連結した結晶缶により連続的になされる上記第 1 又は第 2 に記載の結晶マルチトールの製造方法。

【 0 0 2 3 】 第 4 に、第三工程において結晶化が、6 0 ~ 1 0 °C の温度範囲で行われる上記第 3 に記載の結晶マルチトールの製造方法。

【 0 0 2 4 】 本発明に原料として使用されるマルトースは、固形分中にマルトース純度が 8 1 ~ 9 0 % 含まれていればよく、馬鈴薯澱粉、コーンスターチなどの澱粉の由来は問われないが、比較的安価な酵素を使用したオリゴ糖の含有量が少ないマルトースが、クロマト分離、結晶化工程を容易に実施することができる。

【 0 0 2 5 】 固形分中のマルトース純度が 8 1 % 未満の場合、マルチトール画分に他の成分が混入しやすく、クロマト分離でマルチトール高含有シロップを得る為にはマルチトールの回収率が低くなる。

【 0 0 2 6 】 また、マルチトールの回収率を高くするとマルチトール画分のマルチトール純度が低下し、結晶マルチトールの収率が低くなるばかりか、第三工程で得られた母液中のマルチトール純度も低くなり、該母液を第一工程で得られた糖アルコールシロップに混合した場合、引き続き第二工程のマルチトール回収率が低下し、不利である。

【 0 0 2 7 】 一方、固形分中のマルチトール純度が 9 0 % を越える原料は、そのものを製造する為に高価な酵素を必要とする等、安価に入手するのは極めて困難であり、このものを原料とすることは工業的に適さない。

【 0 0 2 8 】 本発明の第一工程におけるマルトース濃度は 3 0 ~ 7 5 % が好ましい。

【 0 0 2 9 】 3 0 % 未満の場合は、取扱数量が大きくなり生産性が悪いばかりでなく、第三工程での濃縮費用が高くなる。

【 0 0 3 0 】 第二工程における連続接触水素還元では、通常は固定床用ラネー触媒が使用され、好ましくは、ニッケルとアルミニウムの溶融物を急冷し、そのまま又は一度破碎した後に分級し活性化されたラネー触媒またはその粉末をペレット状に成形したラネー触媒が使用される。連続接触水素還元を実施する際の反応温度は 1 1 0 ~ 1 5 0 °C であり、好ましくは、1 2 0 ~ 1 4 5 °C である。水素圧力は、通常 4 0 ~ 2 0 0 k g / c m ² 程度であり、好ましくは 5 0 ~ 1 5 0 k g / c m ² である。

【 0 0 3 1 】 7 5 % を越えた場合は、水添後の糖アルコールシロップのマルチトール純度が低下することが多く、好ましくない。

【 0 0 3 2 】 本発明の第一工程で使用される触媒は、糖類の接触水素還元を使用される通常の触媒は殆ど使用出来るが、好ましくは、ニッケルとアルミニウムの溶融物を急冷し、そのまま又は一度破碎した後に分級し活性化されたラネー触媒またはその粉末をペレット状に成形したラネー触媒を固定床に充填し連続的に還元することが有利である。

【 0 0 3 3 】 粉末をペレット状に成形する方法は、連続使用に長時間耐えうる強度に成形されればよく、例えば、合金の粉末を有機ポリマー及び必要により成形助剤と混合し、該混合物を押し出し成形又はプレスによって所望の成形体に成形した後焼成することで調製される。

【 0 0 3 4 】 本発明の接触水素還元条件としては、マルトースが顕著に分解しない条件であればどのような条件でも採用できるが、通常は 1 0 K g / c m ² 以上、好ましくは 5 0 ~ 1 5 0 K g / c m ² の水素加圧下で、9 0 ~ 1 5 0 °C で反応するのが好ましい。

【 0 0 3 5 】 接触水素還元後、得られた糖アルコールシロップは、必要に応じて触媒を除去した後、更に必要に応じて活性炭やイオン交換樹脂で脱色、脱イオンする。

【 0 0 3 6 】 本発明の第二工程で用いる陽イオン交換樹脂は、市販されている殆どの樹脂を採用できるが、スチ

レンジビニルベンゼンの架橋重合体にスルホン酸基が結合した強酸性陽イオン交換樹脂にナトリウムイオン又はカルシウムイオンをチャージしたものを使用するのが好ましい。

【 0 0 3 7 】 本発明の第二工程のクロマト分離は、回分式、又は擬似移動床式、単塔式、多塔式の何れもが使用できる。

【 0 0 3 8 】 第二工程で得られるマルチトール高含有シロップ画分は、固形分中にマルチトールが 9 5 % 以上含まれる様にクロマト分離条件が選定される。

【 0 0 3 9 】 従来、9 5 % 以上の純度でマルチトール高含有画分を経済的に得ることは難しかったが、本発明ではこれが可能となった。

【 0 0 4 0 】 固形分中のマルチトールが 9 5 % 未満の場合は、続く第三工程の結晶化の際に結晶が生成しにくく、また結晶収率が低くなる。

【 0 0 4 1 】 本発明の第三工程ではマルチトール高含有シロップ画分を濃縮した後、結晶化して結晶マルチトールと母液とを得るが、濃縮の際に水分を完全に除去しないことが結晶化の進行に不可欠であり、その濃縮の程度は 6 0 ~ 9 0 % とするのが好ましい。

【 0 0 4 2 】 本発明の第三工程の結晶化は、作業性を容易とするためにも連続式で行うのが好ましい。

【 0 0 4 3 】 更に、結晶収率を高める為には、二段以上に直列に結晶缶を連結し、温度勾配を緩やかに設定することで結晶を成長させることが好ましい。

【 0 0 4 4 】 結晶化の温度は、6 0 ~ 1 0 0 ° C の範囲で行われる。

【 0 0 4 5 】 6 0 ° C を越える温度では結晶が析出しないか、または析出した場合でも回収率が悪く、工業的に適さない。

【 0 0 4 6 】 1 0 0 ° C 未満の温度では、結晶スラリーの粘度が高くなり、析出した結晶の分離が困難となる。

【 0 0 4 7 】 第三工程で析出した結晶マルチトールは、遠心分離器、フィルタープレス等により母液と分離される。

【 0 0 4 8 】 該母液は第一工程で得られた糖アルコールシロップに一定の比率で連続的に混合され、第二工程のクロマト分離に供され、マルチトール高含有画分とオリゴ糖を多く含む画分に分けられ、マルチトール高含有画分は最終的には連続結晶化工程に供され結晶マルチトールが得られる。

【 0 0 4 9 】 この比率はクロマト分離工程における供給側と流出側の重量がバランスのとれた状態で一定に保たれ、該母液の混合された糖アルコールシロップは第一工程で得られた糖アルコールシロップよりマルチトール含量が数 % 高くなる。

【 0 0 5 0 】

【 実施例 】

【 0 0 5 1 】 以下に試験例、実施例を掲げて更に具体的

に本発明の方法を説明するが、本発明の技術的範囲は以下の例に制限されるものではない。

【 0 0 5 2 】

【 実施例 1 】

【 0 0 5 3 】 まず、本実施例に使用する水素添加装置について説明すると、該装置は、図 1 に示すように、図中 A、B、C、D で示される 0. 5 リットルのジャケット付きステンレス製耐圧容器（内径 2. 1 cm、高さ 1 6 0 cm）を 4 本直列に接続し、塔 A の下部に原料仕込みポンプ E を予熱器 F を介して接続し、塔 D の上部に冷却器 H を介してサンプリングポット I を接続すると共に、液貯めポット J を接続したものである。該装置の作用を説明すると、水素ガスは塔 A 下部より入り、塔 D 上部より出、液貯めポット J で液部と分離され、流量計 K と調節弁 L を通って大気に出される。また、予熱器 F 及び塔 A、B、C 及び D のジャケットには加熱したオイルを流して一定の温度に保持する。通常はバルブ M を開放し、バルブ N、O 及び P は閉鎖され、塔 D より出た反応液がポット J に貯まり、時々バルブ P より抜かれる。サンプリング時にはバルブ M を閉鎖し、バルブ N を開放してポット I よりバルブ O を通してサンプルが抜かれる。

【 0 0 5 4 】 【 合金の製造 】 ニッケル金属 6 K g とアルミニウム金属 6 K g を加熱溶融し、ノズルを通して 2 0 cm 下の冷却水面に滴下した。得られた急冷ランブ合金の粒径は 1 mm ~ 1 5 mm の混合物であった。これを破砕機にて破砕し、篩にかけて粒径 2 ~ 4 mm の急冷ランブ合金 4. 9 8 K g を得た。

【 0 0 5 5 】 【 合金の展開 】 5 0 リットルの加熱ジャケット付きステンレス容器に 1 0 % NaOH 水溶液 3 4 K g を入れ、5 0 ° C に加熱し、ステンレス製電に入れた前記急冷ランブ合金 4. 6 K g をその中に入れた。温度 6 0 ° C で 3 0 分間保持した後、電を引き上げ水洗した。このとき得られた触媒の展開率は 2 1. 6 % であった。

【 0 0 5 6 】 【 水素化反応 】 前記反応容器に展開した触媒を充填した。次いで各塔を 1 4 0 ° C に加熱し、グルコース 1. 4 %、マルトース 8 1. 5 %、マルトリオース 1 1. 7 %、4 糖以上 5. 4 % の糖組成の 5 0 % マルトース水溶液をポンプ E より毎時 1. 2 リットルの速さで流した。また、水素圧を 1 5 0 K g / c m² に保持し、水素流量を毎時 2 0 リットルに調製した。これを 2 0 日間連続運転した。流出した液 5 7 6 リットルの純度を液体クロマトグラフィーにより測定した。その結果、水溶液の組成は、ソルビトール 1. 8 %、マルチトール 8 1. 5 %、マルトリイトール 1 1. 3 %、4 糖アルコール以上 5. 3 %、未還元物 0. 0 5 % であった。

【 0 0 5 7 】 【 分画装置 】 次に、本実施例に使用する分画装置について説明すると、該装置は、図 2 に示すように、1 0 本のジャケット付きステンレス製の塔 2 A ~ 塔 2 J を直列に連結し、塔 2 A の上部に、予熱器 2 V 及び開閉バルブ 2 M を介して水素化液仕込みポンプ 2 L を接

続すると共に、予熱器 2 V 及び開閉バルブ 2 P を介して仕込みポンプ 2 N を接続し、他方、塔 2 J の下部に、切り替えバルブ 2 R を介して、分離液タンク 2 S と分離液タンク 2 T とを接続したものである。そして、該分画装置によると、塔 2 J の下部より、分離液が、切り替えバルブ 2 R を通して分離液タンク 2 S 及び 2 T に送られる。なお、各塔 2 A ～ 2 J には、強酸性イオン交換樹脂のカルシウム型を 1 0 0 リットル充填する。

【 0 0 5 8 】 [分 画] 各塔 2 A ～ 2 J を 6 0 ℃ に保ちつつ、バルブ 2 M を開き、バルブ 2 P を閉じ、切り替えバルブ 2 R を分離液タンク 2 T 側に開く。そして、濃度 6 0 % に調製した前記水素化液 1 2 K g をポンプ 2 L を通して毎時 5 0 リットルの速さで送る。次にバルブ 2 M を

表 1

	濃 度 (%)	重 量 (K g)	固形分 重量 (K g)	糖アルコール組成 (%)			
				ソルビ トール	マルチ トール	マルトリ イトール	4糖アル コール以上
タンク 2S	7.7	2,493	192	0.3	97.5	2.1	0.1
タンク 2T	2.6	3,692	96	4.8	49.2	29.9	16.1

【 0 0 6 0 】 [結 晶 化 装 置] 次に、本実施例に使用する結晶化装置について説明すると、該結晶化装置は、図 3 に示す通り、6 0 リットルのジャケット付きタンク 3 A と同容量のタンク 3 B をパイプ 3 C を介して連結したものである。また、タンク 3 A の上部には、タンク 3 D の下部に設置されたポンプ 3 E からのラインが接続されている。他方、タンク 3 B には、結晶マルチトールのマスクットがタンク 3 G に入る様に、該タンク 3 B の上部に位置する出口 3 F に管体が接続されている。また、タンク 3 A 及びタンク 3 B には、攪拌器が取り付けられている。

【 0 0 6 1 】 [連 続 結 晶 化] 前記分画工程より出たマルチトール高含有シロップ液を 8 0 % まで濃縮し、タンク 3 D に入れる。また、タンク 3 A とタンク 3 B に、8 0

表 2

分 離 物	固形分 (%)	糖アルコール組成 (%)			
		ソルビ トール	マルチ トール	マルトリ イトール	4糖アル コール以上
結 晶	95.0	0.1	99.4	0.5	0.0
母 液	69.1	0.5	95.6	3.7	0.2

【 0 0 6 3 】 [結 晶 化 母 液 の 第 一 工 程 糖 アル コー ル シ ロ ッ プ へ の 混 合] 第一工程の糖アルコールシロップ 7. 6 K g に対し、濃度 6 0 % に調製した前記母液 4. 4 K g を混合し、その混合液を前記と同様の方法で連続的に分画した。この時の糖アルコールシロップと母液の混合物の組成は、マルチトール 8 6. 6 %、ソルビトール 1.

閉じ、バルブ 2 P を開き、仕込みポンプ 2 N で水を毎時 5 0 リットルの速さで 1 8 0 分間送る。この仕込み操作を繰り返す。一方、タンク 2 T 側の流出糖液のマルチトール純度が 9 7. 0 % になったら、切り替えバルブ 2 R をタンク 2 S 側に切り替える。次いでこの流出糖液のマルチトール純度が 9 7. 0 % より小さくなったらすぐに切り替えバルブ 2 R をタンク 2 T 側に切り替える。流出側ではこの操作を繰り返す。得られたタンク 2 S の分画液とタンク 2 T の分画液の重量、濃度及び糖組成は表 1 の通りであった。

【 0 0 5 9 】

【 表 1 】

% に濃縮されたマルチトール高含有シロップ液を、それぞれ 3 5 K g 入れ、温度を 6 0 ℃ にする。次に、結晶マルチトールの種結晶 1 0 0 g を両タンクに入れ、攪拌しながら、タンク 3 A は 4 0 ℃ に、タンク 3 B は 2 5 ℃ まで 2 0 時間かけて徐々に冷却し、引き続き連続結晶化を開始する。タンク 3 D の液をポンプ 3 E より毎時 2. 9 K g の速さでタンク 3 A に送る。タンク 3 A は常時 4 0 ℃ に、タンク 3 B は 2 5 ℃ に保持する。タンク 3 G にたまったマスクットは、遠心分離器で結晶マルチトールと母液に分離した。3 日間連続運転を行ったが、結晶化の状態は変わらなかった。また、遠心分離後の結晶と母液の分析結果は表 2 の通りであった。

【 0 0 6 2 】

【 表 2 】

3 %、マルトトリイトール 8. 1 %、4 糖アルコール以上 4. 0 % であった。また、分画により得られたタンク 3 S 液とタンク 3 T 液の重量、濃度及び糖組成は表 3 の通りであった。

【 0 0 6 4 】

【 表 3 】

表 3

	濃 度 (%)	重 量 (K g)	固形分 重量 (K g)	糖アルコール組成 (%)			
				ソルビ トール	マルチール	マルトリ イトール	4糖アル コール以上
タンク2S	5.0	4,160	208	0.3	97.5	2.2	0.0
タンク2T	3.2	2,438	78	4.0	57.4	23.9	14.7

【0065】

【実施例 2】

【0066】水素化装置及び分画装置は、すべて実施例 10 1 と同じものを使用した。

【0067】〔合金の展開〕50リットルの加熱ジャケット付きステンレス容器に10%NaOH水溶液34Kgを入れ、50℃に加熱した。実施例1と同じ合金破砕品4.6Kgをステンレス製筥に入れ、前記NaOH水溶液に入れた。温度60℃で60分間保持した後、筥を引き上げ水洗した。このとき得られた触媒の展開率は36.2%であった。

【0068】〔水素化反応〕前記反応容器に展開した触媒を充填した。次いで各塔を140℃に加熱し、グルコース1.8%、マルトース87.6%、マルトリオース6.7%、4糖以上3.9%の糖組成の50%マルトース水溶液をポンプ3Eより毎時1.2リットルの速さで流した。また、水素圧を150Kg/cm²に保持し、水素流量を毎時20リットルに調製した。これを20日間連続運転した。流出した液576リットルの純度を液体クロマトグラフィーにより測定した。その結果、

水添液の組成は、ソルビトール1.9%、マルチトール87.6%、マルトリイトール6.8%、4糖アルコール以上3.7%、未還元物0.06%であった。

【0069】〔分画〕各塔2A~2Jを60℃に保つ。バルブ2Mを開き、バルブ2Pを閉じ、切り替えバルブ2Rをタンク2T側に開く。濃度60%に調製した前記水素化液12Kgをポンプ2Lを通して毎時50リットルの速さで送る。次にバルブ2Mを閉じ、バルブ2Pを開き、仕込みポンプ2Nで水を毎時50リットルの速さで180分間送る。この仕込み操作を繰り返す。一方、タンク2T側の流出糖液のマルチトール純度が97.0%になったら、切り替えバルブ2Rをタンク2S側に切り替える。次いでこの流出液が97.0%以下になったらすぐに切り替えバルブ2Rをタンク2T側に切り替える。流出側ではこの操作を繰り返す。得られたタンク2Sの分画液とタンク2Tの分画液の重量、濃度及び糖組成は表4の通りであった。

【0070】

【表4】

表 4

	濃 度 (%)	重 量 (K g)	固形分 重量 (K g)	糖アルコール組成 (%)			
				ソルビ トール	マルチール	マルトリ イトール	4糖アル コール以上
タンク2S	11.8	1,779	210	0.1	98.2	1.6	0.1
タンク2T	3.2	2,375	76	6.8	58.7	20.9	13.6

【0071】〔結晶化装置〕次に、本実施例で使用する結晶化装置について図4を参照しながら説明すると、該結晶化装置は、60リットルのジャケット付きタンク4Aと同容量のタンク4Bをパイプ4Cを介して連結したものである。また、タンク4Aの上部には、タンク4Dの下部に設置されたポンプ4Eからのラインが接続されていると共に、タンク4Hの下部に設置されたポンプ4Iからのラインが接続されている。他方、タンク4Bには、結晶マルチトールのマスキットがタンク4Gに入る様に、該タンク4Bの上部に位置する出口4Fに管体が接続されている。また、タンク4A及びタンク4Bには、攪拌器が取り付けられている。

【0072】〔連続結晶化〕前記分画工程より出たマルチトール高含有液を86%まで濃縮し、75℃に保温してタンク4Dに入れる。また、遠心分離した母液をタンク4Hに入れる。タンク4Aとタンク4Bに、それぞれ75%濃度のマルチトール高含有液を70Kgずつ入れ、温度を60℃とする。次いで、結晶マルチトールシード100gを両タンクに入れ、攪拌しながら、タンク4Aは40℃に、タンク4Bは25℃まで20時間かけて徐々に冷却する。次に、タンク4D液をポンプ4Eより毎時2.1Kgの速さでタンク4Aに、また、タンク4H液をポンプ4Iを通して毎時0.8Kgの速さでタンク4Aに送る。タンク4Aは常時40℃に、タンク4

Bは25℃に保持する。タンク4Gにたまったマスキットは遠心分離器で分離し、分離した母液はタンク4Hにもどした。3日間連続運転を行ったが結晶化の状態は変わらなかった。また、遠心分離後の結晶マルチトールと

母液の純度は表5の通りであった。

【0073】

【表5】

表5

分離物	固形分 (%)	糖アルコール組成 (%)			
		ソルビ トール	マルチ トール	マルトリ イトール	4糖アル コ ール以上
結 晶	95.1	0.1	99.3	0.6	0.0
母 液	69.1	0.3	95.7	3.7	0.3

【0074】

【実施例3】

【0075】水素化工程及び分画工程は実施例1と同じ方法で行った。

【0076】【結晶化装置】本実施例で用いる結晶化装置は、詳細な図示は省略するが、図3で示される装置のタンク3Aとタンク3Bの間にタンク3A、タンク3Bと同様の仕様のタンク（図示は省略するが、タンク3Yとする）を直列に設置し、結晶マルチトールスラリーがタンク3A、タンク3Y、タンク3Bの順に流れる様にした以外は図3と同様の装置を使用した。

【0077】【連続結晶化】前記分画工程より出たマルチトール高含有シロップを80%まで濃縮し、タンク3Dに入れる。また、タンク3A、タンク3Y及びタンク3Bに80%マルチトール高含有シロップをそれぞれ7

0Kgずつ入れ、温度60℃にする。次に結晶マルチトール種結晶100gを各タンクに入れ、攪拌しながら、タンク3Aは45℃まで、タンク3Yは35℃まで、またタンク3Bは25℃まで20時間かけて徐々に冷却する。タンク3D液をポンプ3Eより毎時2.9Kgの速さでタンク3Aに送る。タンク3Aは常時45℃に、タンク3Yは35℃に、タンク3Bは25℃に保持する。タンク3Gにたまった結晶マルチトールマスキットは、遠心分離器で結晶マルチトールと母液とに分離した。3日間連続運転を行ったが、結晶化の状態は変わらなかった。また、遠心分離後の結晶と母液の純度は、表6の通りであった。

【0078】

【表6】

表6

分離物	固形分 (%)	糖アルコール組成 (%)			
		ソルビ トール	マルチ トール	マルトリ イトール	4糖アル コ ール以上
結 晶	95.8	0.1	99.4	0.5	0.0
母 液	67.7	0.5	95.4	3.9	0.2

【0079】

【実施例4】

【0080】水素化装置は実施例1と同様のものを使用した。

【0081】【触媒の調製】ニッケル金属6Kgとアルミニウム金属6Kgを加熱溶融し、ノズルを通して20cm下の冷却水面に滴下した。得られた急冷ランプ合金の粒径は、1mm～15mmの混合物であった。これを破碎機にて破碎し、篩にかけて100メッシュパスの粉末4.75Kgを得た。これにポリエチレンの微粉末0.25Kgを混合し、直径3mm、高さ5mmの大きさにプレスした。これを250℃に加熱してペレット状触媒を調製した。このペレットに10%NaOH水溶液34Kgを加え、60℃で40分間することにより、展開率2

0.4%の触媒を得た。

【0082】【水素化反応】前記ペレットを実施例1と同様の装置に充填し、実施例1と同じ水素圧で、実施例1と同じ組成のマルトース50%水溶液を140℃で毎時1.0リットルの速さで流し、11日目より温度を145℃とし、更に21日目より毎時0.8リットルの速さで26日目まで流した。流出した545リットルの水素化液の組成は、ソルビトール2.4%、マルチトール81.2%、マルトリイトール11.2%、4糖アルコール以上5.2%、未還元物0.12%であった。

【0083】【分画】実施例1と同じ装置及び方法で分画を行った。結果は表7の通りであった。

【0084】

【表7】

表 7

	濃 度 (%)	重 量 (K g)	固形分 重量 (K g)	糖アルコール組成 (%)			
				ソルビ トール	マルチ トール	マルトリ イトール	4糖アル コール以上
タンク2S	7.7	2,416	186	0.3	97.3	2.3	0.1
タンク2T	2.8	3,286	92	6.6	49.8	29.1	15.4

【0085】〔連続結晶化〕タンク3Aの温度が35℃、タンク3Bの温度が20℃である以外は実施例1と同様に行った。この時の結晶マルチトールと母液の分析

結果は表8の通りである。

【0086】

【表8】

表 8

分 離 物	固形分 (%)	糖アルコール組成 (%)			
		ソルビ トール	マルチ トール	マルトリ イトール	4糖アル コール以上
結 晶	93.8	0.2	99.0	0.7	0.1
母 液	64.1	0.4	95.1	4.4	0.1

【0087】

【発明の効果】

【0088】従来の種々の問題を解決した固定床用のラネー触媒を得、該ラネー触媒を使用して高純度の結晶マルチトールを低コストで製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施する際に使用する水素添加装置の概略図。

【図2】本発明を実施する際に使用する分画装置の概略図。

【図3】本発明の実施例1で使用する結晶化装置の概略図。

【図4】本発明の実施例2で使用する結晶化装置の概略図。

【符号の説明】

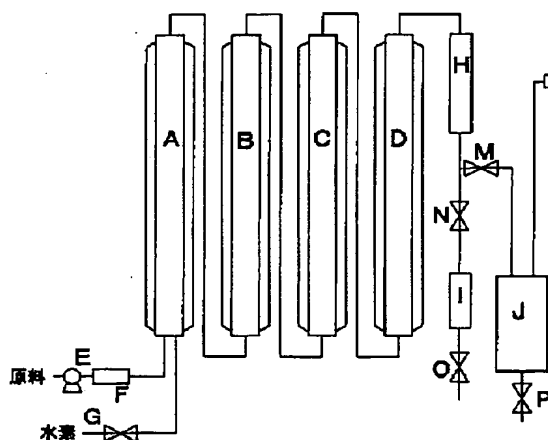
A 塔

F 予熱器

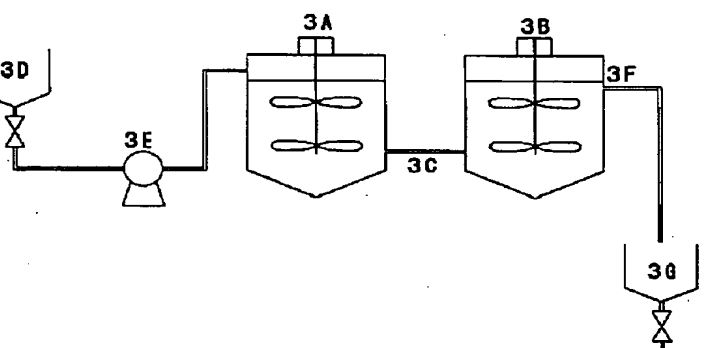
H 冷却器

J 液貯めポット

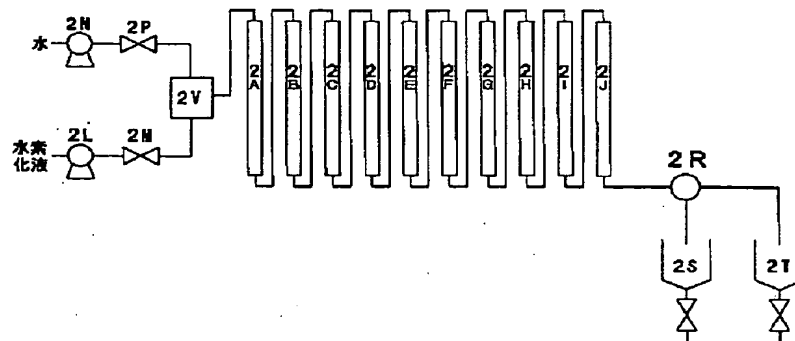
【図 1】



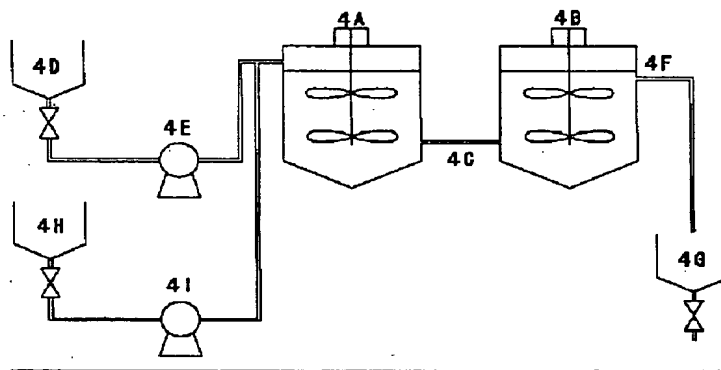
【図 3】



【 図 2 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 岡本 直記

千葉県松戸市南花島 4 - 6 1 - 1 7

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.